

Rec'd PCT/PTO 22 MAR 2005

#2
PCT/JP03/12231

25.09.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

10/528633

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 9月30日

REC'D 13 NOV 2003

出願番号
Application Number: 特願2002-285627
[ST. 10/C]: [JP2002-285627]

WIPO

PCT

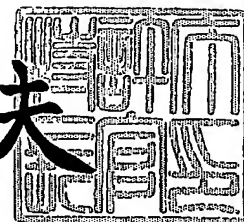
出願人
Applicant(s): 東レ株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 26Z00320-A

【提出日】 平成14年 9月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 D04H 3/10

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 井上 幹夫

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 千田 崇史

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 岡田 賢也

【特許出願人】

【識別番号】 000003159

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

【氏名又は名称】 東レ株式会社

【代表者】 榊原 定征

【電話番号】 03-3245-5648

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005186

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高密度アクリル耐炎糸不織布、高密度炭素繊維不織布およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アクリル耐炎糸からなる不織布であって、目付が $70 \sim 190 \text{ g/m}^2$ 、厚さが $0.1 \sim 0.3 \text{ mm}$ 、密度が $0.35 \sim 0.8 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とするアクリル耐炎糸不織布。

【請求項 2】 面圧 0.15 MPa と 1.0 MPa 時の厚みの差である圧縮による厚み変化が 0.15 mm 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のアクリル耐炎糸不織布。

【請求項 3】 アクリル耐炎糸が不織布の厚み方向にも配向していることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかに記載のアクリル耐炎糸不織布。

【請求項 4】 実質的にアクリル耐炎糸のみからなることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のアクリル耐炎糸不織布。

【請求項 5】 炭素繊維からなる不織布であって、目付が $50 \sim 150 \text{ g/m}^2$ 、厚さが $0.1 \sim 0.25 \text{ mm}$ 、密度が $0.3 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ 、最大破壊半径が 20 mm 以下であることを特徴とする炭素繊維不織布。

【請求項 6】 表面粗さ R_a が $30 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 5 に記載の炭素繊維不織布。

【請求項 7】 面圧 0.15 MPa と 1.0 MPa 時の厚みの差である圧縮による厚み変化が 0.2 mm 以下であることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の炭素繊維不織布。

【請求項 8】 引張強さが 0.2 kgf/cm 以上であることを特徴とする請求項 5 ～ 7 のいずれかに記載の炭素繊維不織布。

【請求項 9】 不織布の厚さ方向に 14 cm/sec の空気を透過させたときの差圧が $1 \sim 10 \text{ mmHg}$ であることを特徴とする請求項 5 ～ 8 のいずれかに記載の炭素繊維不織布。

【請求項 10】 炭素繊維が不織布の厚み方向にも配向していることを特徴とする請求項 5 ～ 9 のいずれかに記載の炭素繊維不織布。

【請求項 11】 実質的に炭素繊維のみからなることを特徴とする請求項 5～10 のいずれかに記載の炭素繊維不織布。

【請求項 12】 カーボンブラックを表面および／または内部に含むことを特徴とする請求項 5～10 のいずれかに記載の炭素繊維不織布。

【請求項 13】 撥水性の物質を含むことを特徴とする請求項 5～10 および 12 のいずれかに記載の炭素繊維不織布。

【請求項 14】 請求項 5～13 のいずれかに記載の炭素繊維不織布を用いた電極。

【請求項 15】 請求項 5～13 のいずれかに記載の炭素繊維不織布を用いた電極拡散層。

【請求項 16】 請求項 15 に記載の電極拡散層と、触媒層と高分子電解質膜を層状に配置してなる燃料電池用ユニット。

【請求項 17】 請求項 15 に記載の電極拡散層、請求項 16 に記載の燃料電池用ユニットの少なくとも 1 つを有する燃料電池。

【請求項 18】 請求項 1～4 のいずれかに記載のアクリル耐炎糸不織布の製造方法であって、アクリル耐炎糸を用いて不織布を得た後、連続プレスによって 140℃以上の温度、線圧 5～200 kgf/cm で厚さ方向に加圧する工程を含むことを特徴とするアクリル耐炎糸不織布の製造方法。

【請求項 19】 請求項 5～13 のいずれかに記載の炭素繊維不織布の製造方法であって、アクリル耐炎糸を用いて不織布を得た後、140℃以上の温度、線圧 5～200 kgf/cm で厚さ方向に加圧する工程とアクリル耐炎糸不織布を炭化する工程を含むことを特徴とする炭素繊維不織布の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、緻密で厚さの薄いアクリル耐炎化繊維不織布、および緻密で厚さの薄い炭素繊維不織布、とくに固体高分子型燃料電池において電極拡散層として用いられる炭素繊維不織布に関する。

【0002】

【従来の技術】

アクリル耐炎化繊維不織布は防災布や消火布、航空機・鉄道車両の断熱材用途への使用が考えられており、限界酸素指数が45以上の耐炎化繊維を紡績工程にかけてスライバー状にするか、水中に分散、抄造してウェブを形成し、これに柱状流処理を行って耐炎化繊維同士を絡み合せる方法が用いられている（例えば、特許文献1参照）。しかしここに示される方法には不織布を緻密にする手段が十分取られておらず、得られたアクリル耐炎系不織布が嵩高になってしまう問題がある。

【0003】

アクリル耐炎化不織布を緻密で薄くする方法として、アクリロニトリル酸化繊維からなる酸化繊維シートを150～300℃で10～100MPaの圧力で圧縮処理する方法が示されている（例えば、特許文献2参照）。ここでアクリル酸化繊維はアクリル耐炎系と同一と考えてよい。しかし、面圧でプレスするためには平板式のプレスやベルトプレスによる方法を取る必要があり、バッチ式プレスではプレス作業に時間がかかり効率が上がらない、ベルトプレスでは装置が大がかりになる問題がある。また、上記特許文献1で示されたアクリル耐炎系不織布は目付が高く、厚みの厚いものであり、さらに低目付、薄肉のものが求められる。

【0004】

燃料電池の電極拡散層には、集電機能および電極反応に関与する物質の拡散・透過性が要求される。また、電極拡散層を構成する材料には、導電性、ガス拡散・透過性、高次加工に耐えるフレキシビリティや強度等が必要とされる。

【0005】

このような燃料電池の電極拡散層としては、湿式抄紙法で分散した炭素短繊維を炭素で結着してなる多孔質炭素板を用いたものが知られている（例えば、特許文献3～5参照）。しかしながら、このような多孔質炭素板はフレキシビリティに欠け、連続した長尺の材料を得ることが難しい。Spectra Corp.より炭素繊維を炭素で結着してなるフレキシブルな多孔質炭素板としてSpectraCarb2050Lが発表されているが、最大破壊半径が25mmであり、十分なフレキシビリティを有

しているとは言えない。

【0006】

一方、乾式法による耐炎糸不織布を炭化すると炭素繊維不織布が得られるが、そのままでは嵩高で電気抵抗が高い、表面粗さが大きい等の問題を解決するため樹脂を含浸して炭化する方法も取られる（例えば、特許文献6参照）。しかし、その結果フレキシビリティが低下することになる。

【0007】

フレキシビリティを低下させないで緻密で厚さの薄い炭素繊維不織布を得る方法として、アクリロニトリル酸化繊維からなる酸化繊維シートを150～300℃で10～100MPaの圧力で圧縮処理した後炭化する方法が知られている（例えば、特許文献7参照）。しかし、面圧でプレスするためには平板式のプレスやベルトプレスによる方法を取る必要があり、バッチ式プレスではプレス作業に時間がかかり効率が上がらない、ベルトプレスでは装置が大がかりになる問題がある。また、上記特許文献2で示された炭素繊維不織布は目付が高く、厚みの厚く、密度が低く、気体透過性や圧縮による厚み変化にも配慮されておらず、燃料電池の電極拡散層として十分な特性を有するとはいえない。

【0008】

【特許文献1】

特開平9-119052号公報

【0009】

【特許文献2】

特開2002-194650号公報

【0010】

【特許文献3】

特開平6-20710号公報

【0011】

【特許文献4】

特開平7-326362号公報

【0012】

【特許文献5】

特開平7-220735号公報

【0013】

【特許文献6】

特開2001-240477号公報

【0014】

【特許文献7】

特開2002-194650号公報

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来の技術における上述した問題点に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、難燃性、耐熱性を損なうことなく、薄くて緻密なアクリル耐炎糸不織布を提供することにある。

【0016】

さらに薄くて緻密で圧縮による変形が小さく、表面粗さが小さく、フレキシビリティの大きな電極拡散層用に好適な炭素繊維不織布を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するための本発明のアクリル耐炎糸不織布は、アクリル耐炎糸からなる不織布であって、目付が $70 \sim 190 \text{ g/m}^2$ 、厚さが $0.1 \sim 0.3 \text{ mm}$ 、密度が $0.35 \sim 0.8 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とする。

【0018】

また、上記目的を達成するための本発明の炭素繊維不織布は、炭素繊維からなる不織布であって、目付が $50 \sim 150 \text{ g/m}^2$ 、厚さが $0.1 \sim 0.25 \text{ mm}$ 、密度が $0.3 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ 、最大破壊半径が 20 mm 以下であることを特徴とする。

【0019】

また、アクリル耐炎糸不織布の好ましい製造方法は、アクリル耐炎糸不織布を連続プレスによって 140°C 以上の温度、線圧 $5 \sim 200 \text{ kgf/cm}$ で厚さ方

向に加圧する工程を含むことを特徴とする。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のアクリル耐炎糸不織布についてさらに詳細に説明する。

【0021】

アクリル耐炎糸は炭素繊維化可能なアクリル繊維を空気中で200～300℃に加熱することによって得られ、例としては東邦テナックス株式会社のパイロメックスや旭化成株式会社のラスタンなどが挙げられる。このアクリル耐炎糸は耐炎性、耐熱性、耐薬品性が高く、空気中では燃えたり、熔融したりしない特徴を有する。

【0022】

アクリル耐炎糸を不織布化する方法は、通常の方法を用いることが可能で、カーディングを行う乾式の不織布化方法や、抄紙による湿式の不織布化方法を用いることができる。湿式の場合、不織布強度を高くするために水流交絡やニードルパンチなどによる繊維の絡合や繊維間を接着するバインダーの添加が必要であるが、本発明の不織布を耐熱、耐炎用途に使用する場合には水流交絡やニードルパンチなどによる繊維の絡合を与える方法が好ましい。乾式の場合も同様に水流交絡やニードルパンチによる繊維の絡合や繊維間を接着するバインダーの添加が可能であるが、本発明の不織布を耐熱、耐炎用途に使用する場合には水流交絡やニードルパンチなどによる繊維の絡合を与える方法が好ましい。乾式の不織布化方法は湿式の不織布化方法に比べて引張強さを高くしやすいため好ましい。

【0023】

アクリル耐炎糸不織布を得る別の方法としては、アクリル繊維を不織布化した後、耐炎化する方法によってもアクリル耐炎糸からなる不織布を得ることは可能であるが、耐炎化の効率の観点から上述のアクリル耐炎糸を不織布化する方法が好ましい。アクリル耐炎糸不織布には接着を目的とした樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、フェノール樹脂などを含むことがあるが、断熱用途に用いるためにはこれら樹脂分の含有率は10重量%以下が好ましく、5重量%以下がより好ましく、2重量%以下がさらに好ましい。樹脂が

多いと不織布の耐熱性が低下する。薄くて緻密で強度の高い不織布にするためにアクリル耐炎糸とアクリル繊維の混合した不織布とすることも有効であるが断熱用途に用いるためにはこれらアクリル繊維の含有率は10重量%以下が好ましく、5重量%以下がより好ましく、2重量%以下がさらに好ましい。アクリル繊維が多いと不織布の耐熱性が低下する。

【0024】

アクリル耐炎糸不織布の目付は70～190 g/m²、好ましくは100～160 g/m²、さらに好ましくは120～140 g/m²である。目付が低い場合、不織布を作ること、引張強さを高くすることが難しい。目付が高い場合には薄い不織布を得ることが難しい。

【0025】

アクリル耐炎糸不織布の厚さは0.1～0.3 mm、好ましくは0.15～0.25 mmである。厚さは圧力0.15 MPaでの厚さとする。

【0026】

アクリル耐炎糸不織布の密度は0.35～0.8 g/cm³、好ましくは0.45～0.7 g/cm³、さらに好ましくは0.5～0.65 g/cm³である。密度が低すぎる場合、不織布が嵩高過ぎるため本発明の目的である薄くて緻密な不織布にならない。不織布の密度を非常に高くすることは難しく、加工コスト増につながる。不織布の密度は目付 (g/m²) と不織布を面圧0.15 MPaで加圧した時の厚さから計算によって求める。

【0027】

アクリル耐炎糸不織布の圧縮による厚み変化は0.15 mm以下であることが好ましく、より好ましくは0.11 mm以下、さらに好ましくは0.09 mm以下である。厚み変化が大きい場合、不織布の緻密化が十分行われているとはいえない。圧縮による厚み変化は面圧0.15 MPaと1.0 MPa時の厚みの差とする。

【0028】

アクリル耐炎糸が不織布の厚み方向にも配向していることで不織布の引張強さを高くすることが可能になる。耐炎糸を厚み方向にも配向させる方法としては水

流交絡やニードルパンチによる方法が挙げられるが、糸切れによる耐炎糸粉の発生や強度低下が起こりにくい水流交絡による方法が好ましい。

【0029】

実質的にアクリル耐炎糸のみからなること、とは不織布が実質的にアクリル耐炎糸のみからなり、接着を目的としたアクリル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、フェノール樹脂を実質的に含まないことを意味している。不織布中には不織布化のための油剤や、分散剤等が含まれることもあるが、不織布中のアクリル耐炎糸以外の成分の含有率は5重量%以下が好ましく、2重量%以下がさらに好ましい。すなわち、不織布中のアクリル耐炎糸の比率は好ましくは95重量%以上、より好ましくは98重量%以上、さらに好ましくは99%重量以上である。アクリル耐炎糸以外の成分が多いと不織布の耐熱性が低下する可能性がある。

【0030】

次に、本発明の炭素繊維不織布についてさらに詳細に説明する。

【0031】

炭素繊維とは繊維状の炭素を意味し、繊維の壊れにくさの点から、原料がアクリル繊維、ピッチ系繊維、レーヨン繊維、フェノール繊維であるものが好ましく、アクリル繊維、レーヨン繊維、フェノール繊維であるものがより好ましく、アクリル繊維が原料のものが特に好ましい。

【0032】

炭素繊維からなる不織布は、前記したアクリル耐炎糸不織布を炭化することや、炭素繊維を不織布化することによって得られるが、炭素繊維を乾式法で不織布化することは難しく、湿式法で不織布化した場合にも炭素繊維を絡合させるのは難しいため炭素繊維を接着するバインダーが必要となるため、アクリル耐炎糸不織布の炭化による方法が好ましい。

【0033】

炭素繊維不織布の目付は50～150 g/m²、好ましくは60～110 g/m²、さらに好ましくは70～90 g/m²である。目付が高いと燃料電池の電極拡散層に用いた場合に電気抵抗が高い、電池サイズが大きくなる等の問題を生ず

る。目付が低いと炭素繊維不織布の強度が低くなることや、燃料電池の電極拡散層に用いた場合に不織布面内方向拡散が不十分になるなどの問題を生ずる。

【0034】

炭素繊維不織布の厚さは0.1～0.25 mm、好ましくは0.13～0.22 mm、さらに好ましくは0.15～0.20 mmである。厚さが厚いと燃料電池の電極拡散層に用いた場合に電気抵抗が高い、電池サイズが大きくなる等の問題を生ずる。厚さが薄いと炭素繊維不織布の強度が低くなることや、燃料電池の電極拡散層に用いた場合に、薄すぎるため不織布面内方向拡散が不十分になるなどの問題を生ずる。厚さは面圧0.15 MPaの時の厚さとする。

【0035】

炭素繊維不織布の密度は0.3～0.7 g/cm³、好ましくは0.4～0.6 g/cm³、さらに好ましくは0.45～0.55 g/cm³である。密度が低いと燃料電池の電極拡散層に用いた場合に、電気抵抗が低い、表面への塗布が難しくなる等の問題が発生する。密度が高い不織布は製造が難しく、コスト増につながる他、燃料電池電極拡散層として、拡散性が不十分になる問題がある。不織布の密度は目付 (g/m²) と不織布を面圧0.15 MPaで加圧した時の厚さから計算によって求める。

【0036】

最大破壊半径は20 mm以下であることが好ましく、より好ましくは15 mm以下、さらに好ましくは10 mm以下である。最大破壊半径が大きいと、炭素繊維不織布を高次加工する際の曲げによって壊れやすくなる。実際にこのような小さい半径で巻くことがない場合にも最大破壊半径が小さい方が工程通過時に壊れにくい。最大破壊半径は炭素繊維不織布を円柱に半周以上巻き付けたときに不織布が壊れる最大の半径とする。壊れるとは不織布に発生した亀裂や折れ等の回復できない破壊が肉眼で観察されることをいう。

【0037】

最大破壊半径は次の通り測定する。半径10、15、20、25、30 mmの円柱を用意し、幅20 mm、長さ100 mmにカットした炭素繊維不織布を、長さ方向を円柱の周方向に向けて半周以上巻き付ける。不織布に亀裂や折れ等の回

復できない破壊が肉眼で観察される最大の半径を最大破壊半径とする。

【0038】

炭素繊維不織布の表面粗さ R_a は $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。表面粗さが粗いと不織布の表面に触媒層やカーボン層の塗布を行う場合に均一な塗布が難しく、隙間が出来やすい等の問題が起こる。表面粗さは J I S B 0 6 0 1 に示す方法に基づいて測定する。

【0039】

炭素繊維不織布の圧縮による厚み変化は 0.2 mm 以下であることが好ましく、より好ましくは 0.15 mm 以下、さらに好ましくは 0.1 mm 以下である。圧縮による厚み変化が大きいと不織布表面への塗布が難しくなる、燃料電池の電極拡散層に用いた際にセパレーターのガス流路を埋めてしまう等の問題がある。圧縮による厚み変化は面圧 0.15 MPa と 1.0 MPa 時の厚みの差とする。

【0040】

引張強さは 0.2 kgf/cm 以上であることが好ましく、より好ましくは 0.5 kgf/cm 以上、さらに好ましくは 0.7 kgf/cm 以上である。引張強さは少なくとも1方向が上記値を満たしていれば良く、連続した長尺の不織布の場合、長手方向の引張強さが上記値を満たしていればよい。引張強さが低いと炭素繊維不織布に高次加工を行う際に壊れてしまう。引張強さは幅 1.5 cm 、スパン長 30 mm 、引張速度は $2\sim4\text{ mm/分}$ で測定する。

【0041】

不織布の厚さ方向に 14 cm/sec の空気を透過させたときの差圧が $1\sim10\text{ mmAq}$ であることが好ましく、より好ましくは $2\sim7\text{ mmAq}$ 、さらに好ましくは $3\sim6\text{ mmAq}$ である。差圧が大き過ぎる場合、空気や水素および水の透過性が低く電池電圧が低くなる傾向があり、差圧が小さ過ぎる場合、水分が乾燥しやすく、膜の抵抗が高くなる傾向がある。不織布の厚さ方向に 14 cm/sec の空気を透過させたときの、不織布を挟んで空気の上流側と下流側の圧力差を差圧として測定する。

【0042】

炭素繊維が不織布の厚み方向にも配向していることで不織布の引張強さを高くすることが可能になる。炭素繊維を厚み方向にも配向させる方法としてはアクリル耐炎糸が厚み方向にも配向したアクリル耐炎糸不織布を炭化する方法が好ましい。アクリル耐炎糸を厚み方向に配向させる方法は水流交絡やニードルパンチによる方法などが挙げられるが、糸切れによる耐炎糸粉の発生や強度低下が起こりにくい水流交絡による方法が好ましい。

【0043】

実質的に炭素繊維のみからなることは、不織布が実質的に炭素繊維のみからなり、炭素繊維間を接着する樹脂、樹脂炭化物、炭素塊等を実質的に含まないことを意味する。不織布中の炭素繊維の比率は好ましくは95重量%以上、より好ましくは98重量%以上、さらに好ましくは99%重量以上である。炭素繊維間を樹脂が接着した場合電気抵抗の増大等の問題が生じる。炭素繊維間を樹脂炭化物で結着した場合、フレキシビリティが低下する。

【0044】

炭素繊維不織布の導電性向上、表面粗さ低減、圧縮による厚み変化の低減、燃料電池電極拡散層としての水透過性制御の目的で、カーボンブラックを不織布の表面および／または内部、すなわち、表面または内部、または表面および内部に含むことが好ましい。カーボンブラックの添加方法は特に限定されないが、たとえば樹脂等を接着剤として不織布に結着する方法が好ましく使用される。

【0045】

本発明の炭素繊維不織布は、燃料電池に用いたときの水詰まりを防止する目的で撥水性の物質を含むのは好ましい1態様である。また、前記カーボンブラックの接着剤として撥水性材料を用いても良い。撥水性の物質は特に限定されないが、たとえば含フッ素化合物や含珪素化合物などが好ましく使用される。

【0046】

本発明の炭素繊維不織布は導電性、流体透過性を生かしてガス拡散電極を初めとする電極に好ましく用いられる。

【0047】

また、本発明の炭素繊維不織布は、燃料電池用導電性シート、特に燃料電池の

電極拡散層として好ましく用いられ、とりわけ溝付きセパレータを有する燃料電池の電極拡散層として好ましい。燃料電池電極に酸素や燃料を供給する流路として溝付きセパレータが用いられる場合、炭素繊維不織布の圧縮によるつぶれが大きいと溝部分に対向して圧縮を受けなかった不織布が溝に入り込み、酸素や燃料の流路機能を阻害する。本発明の厚さが薄く、圧縮によるつぶれの小さい不織布は、このような流路機能の阻害を効果的に防止できる。その結果、溝深さを浅くして装置をコンパクトにすることも可能になる。

【0048】

また、本発明の炭素繊維不織布は、電極拡散層と触媒層とを層状に配置したり、電極拡散層と触媒層と高分子電解質膜配置してユニットを構成して、好ましく使用される。さらに上記した電極拡散層や該ユニットの1つ以上を有する燃料電池として好ましく使用される。本発明の柔軟で圧縮によるつぶれの小さい炭素繊維不織布を用いた燃料電池は、振動や衝撃に強くコンパクトであり、移動体用の燃料電池として好適である。特に、コンパクト性の求められる移動体用、なかでも自動車や二輪車用として特に好適である。

【0049】

本発明のアクリル耐炎糸不織布の製造工程において、アクリル耐炎糸を用いて不織布を得た後、連続プレスによって140℃以上の温度、線圧5～200 kgf/cmで厚さ方向に加圧する工程を含むことはアクリル耐炎糸不織布の厚みを薄く、密度を高く、圧縮による厚み変化を小さく、表面を平滑にするために好ましい。より好ましくは160～300℃、さらに好ましくは170～230℃である。温度が低すぎる場合、加圧による不織布の圧縮効果が不十分で、特に140℃未満ではその効果は小さい。温度が高すぎる場合、空気中ではアクリル耐炎糸不織布の酸化が進行するため、不活性雰囲気下での加圧を行う必要がある他、高温のため設備維持や工程管理が難しくなる。

【0050】

アクリル耐炎糸不織布の140℃以上での厚さ方向への加圧は生産性の点から連続プレスによってなされることが好ましい。連続プレスの例としてはベルトプレスやロールプレスが挙げられるが、設備が簡便なロールプレスのような線圧に

よる加圧が好ましい。その圧力は $5 \sim 200 \text{ kgf/cm}$ が好ましく、 $10 \sim 100 \text{ kgf/cm}$ がより好ましく、 $20 \sim 70 \text{ kgf/cm}$ がさらに好ましい。圧力が低いと加圧による不織布の圧縮効果が不十分であり、圧力が高いと不織布の強度低下が起こる。

【0051】

アクリル耐炎糸不織布へのプレスによる緻密化効果を大きくするためには、アクリル耐炎糸の比重は 1.45 以下が好ましく、 1.43 以下がより好ましい。耐炎化が進行しすぎて比重が高くなった場合、プレスによる繊維変形が起こりにくく、糸切れが起こりやすくなる。

【0052】

このようにして得られたアクリル耐炎糸不織布を炭化することで薄くて緻密で圧縮による変形が小さく、表面粗さが小さく、フレキシビリティの大きな、電極拡散層に好適な炭素繊維不織布を得ることができる。

【0053】

【実施例】

以下、実施例を記載する。なお、実施例に記載したデータは、次の方法を用いて測定した。

【0054】

(圧縮によるつぶれ)

平滑な台上に炭素繊維不織布を置き、直径 5 mm のマイクロメーター圧子を上から下ろした。圧子に荷重を加えて面圧 0.15 MPa での厚みを測定、さらに荷重を増やして面圧 1.5 MPa での厚みを測定、面圧 0.15 MPa と面圧 1.5 MPa での厚みの差をつぶれとした。つぶれは小さいほど優れている。

【0055】

(電圧)

炭素繊維不織布をポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 水性ディスパーションに浸漬後引き上げて乾燥して、PTFEを 20% 付着させ、その不織布上にカーボンブラックとPTFEの混合物を塗布し 380°C で熱処理してカーボン層付き不織布を作成した。カーボンブラックとPTFE混合物の付着量は約 2 mg

／ cm^2 である。一方、Nafion112 (E. I. du Pont de Nemours and Company 製) の両面に触媒である白金担持カーボンとNafionの混合物を付着させた膜-触媒シートを用意した。触媒である白金の担持量は約 $0.5 \text{ mg} / \text{cm}^2$ である。膜-触媒シートをカーボン層を内側に向けた2枚のカーボン層付き不織布で挟んで 130°C 、 3 MPa で加熱加圧して一体化し、膜-電極接合体 (MEA) を得た。このMEAを溝付きセパレータに挟んで常法により電池特性を測定した。電池温度は 70°C 、水素ガス加湿温度は 80°C 、空気ガス加湿温度は 60°C で、ガス圧力は大気圧である。 $0.7 \text{ A} / \text{cm}^2$ における水素利用率は 70% 、空気利用率は 40% である。電圧は高い方が優れている。

(実施例 1～3)

比重 $1.41 \text{ g} / \text{cm}^3$ のアクリル耐炎糸を捲縮処理後 51 mm にカットし、カード加工後、水流交絡によりアクリル耐炎糸不織布を得た。このアクリル耐炎糸不織布を $2 \text{ m} / \text{分}$ でロールプレスに通し、 200°C 、 $50 \text{ kgf} / \text{cm}$ で厚さ方向に加圧した。プレス後のアクリル耐炎糸不織布の目付は 102 、 127 、 $170 \text{ g} / \text{m}^2$ であった。表1にアクリル耐炎糸不織布のプレス条件、目付、厚さ、密度、圧縮による厚み変化を示す。

(比較例 1)

実施例 1～3 と全く同様にして目付 $60 \text{ g} / \text{m}^2$ のアクリル耐炎糸不織布を得た。表1にアクリル耐炎糸不織布の目付、厚さ、密度、圧縮による厚み変化を示す。

(比較例 2)

比重 $1.41 \text{ g} / \text{cm}^3$ のアクリル耐炎糸を捲縮処理後 51 mm にカットし、カード加工後、水流交絡によりアクリル耐炎糸不織布を得た。アクリル耐炎糸不織布の目付、厚さ、密度、圧縮による厚み変化を示す。

(比較例 3～5)

比重 $1.41 \text{ g} / \text{cm}^3$ のアクリル耐炎糸を捲縮処理後 51 mm にカットし、カード加工後、水流交絡によりアクリル耐炎糸不織布を得た。このアクリル耐炎糸不織布を $2 \text{ m} / \text{分}$ でロールプレスに通し、温度を変更した3水準で厚さ方向

に加圧した。表 1 にアクリル耐炎糸不織布のプレス条件、目付、厚さ、密度、圧縮による厚み変化を示す。

(実施例 4 ～ 7)

比重 1.41 g/cm^3 のアクリル耐炎糸を捲縮処理後 51 mm にカットし、カード加工後、水流交絡によりアクリル耐炎糸不織布を得た。このアクリル耐炎糸不織布を 2 m/分 でロールプレスに通し、温度または圧力を変更した 4 水準で厚さ方向に加圧した。表 1 にアクリル耐炎糸不織布のプレス条件、目付、厚さ、密度、圧縮による厚み変化を示す。

(実施例 8 ～ 14)

実施例 1 ～ 7 のアクリル耐炎糸不織布を真空中で最高温度 1950°C で炭化させて炭素繊維不織布を得た。炭素繊維不織布の目付、密度最大破壊半径、表面粗さ、圧縮による厚み変化、引張強さ、空気透過時の差圧、燃料電池としたときの電圧を表 2 に示す。

(実施例 6 ～ 10)

比較例 1 ～ 5 のアクリル耐炎糸不織布を真空中で最高温度 1950°C で炭化させて炭素繊維不織布を得た。炭素繊維不織布の目付、密度最大破壊半径、表面粗さ、圧縮による厚み変化、引張強さ、空気透過時の差圧、燃料電池としたときの電圧を表 2 に示す。

【0056】

表 1 から、本発明のアクリル耐炎糸不織布は厚さが薄く、高密度で圧縮による厚み変化も小さいことがわかる。

【0057】

表 2 から、本発明の炭素繊維不織布は厚さが薄く、密度が高い不織布で以下の点において電極拡散層用途に好適である。すなわち最大破壊半径が小さく引張強さが強いいため撥水处理等の高次加工に耐える。また表面粗さが小さいため触媒の均一な塗布や、電解質膜を貫通しての短絡が起こりにくい。さらに圧縮による厚み変化が小さいので燃料電池サイズのバラツキや変化を起こしにくく、ガス流路の閉塞も起こしにくい。空気透過時の差圧も良好な範囲にある。その結果として高い燃料電池電圧が得られている。

【0058】

【表1】

	プレス条件		目付 (g/㎡)	厚さ (mm)	密度 (g/cm ³)	圧縮による 厚み変化 (mm)
	温度 (°C)	線圧 (kgf/cm)				
実施例1	200	50	102	0.18	0.57	0.04
実施例2	200	50	127	0.23	0.55	0.05
実施例3	200	50	170	0.30	0.57	0.07
実施例4	150	50	138	0.29	0.48	0.08
実施例5	200	50	139	0.25	0.56	0.06
実施例6	200	100	137	0.23	0.60	0.06
実施例7	200	150	137	0.18	0.76	0.04
比較例1	200	50	60	0.11	0.54	0.03
比較例2	なし		139	0.55	0.25	0.25
比較例3	60	50	140	0.45	0.31	0.16
比較例4	100	50	138	0.35	0.39	0.11
比較例5	125	50	139	0.33	0.42	0.10

【0059】

【表 2】

	目付 (g/㎡)	厚さ (mm)	密度 (g/cm ³)	最大破 壊半径 (mm)	表面粗さ R a (μm)	圧縮による 厚み変化 (mm)	引張強さ (kgf/cm)	空気透過 時の差圧 (mmAq)	燃料電 池電圧 (V)
実施例 8	60	0.13	0.48	<10	20	0.06	0.26	1.8	0.39
実施例 9	73	0.16	0.46	<10	24	0.08	0.33	2.2	0.43
実施例 10	101	0.21	0.47	<10	27	0.09	0.37	3.3	0.41
実施例 11	80	0.23	0.35	<10	24	0.10	0.52	-	-
実施例 12	78	0.17	0.51	<10	20	0.06	0.60	2.3	0.44
実施例 13	78	0.16	0.49	<10	17	0.06	0.35	-	-
実施例 14	76	0.13	0.58	<10	14	0.05	0.20	-	-
比較例 6	38	0.09	0.41	<10	20	0.04	0.10	0.8	0.31
比較例 7	81	0.50	0.16	<10	42	0.29	0.63	1.5	0.22
比較例 8	81	0.41	0.20	<10	35	0.19	0.50	-	-
比較例 9	80	0.32	0.25	<10	30	0.13	-	-	-
比較例 10	79	0.29	0.27	<10	28	0.12	-	-	-

【0060】

【発明の効果】

本発明のアクリル耐炎糸不織布は、薄くて緻密であり防炎性、断熱性とコンパクト性を兼ね備えている。

【0061】

さらに本発明の炭素繊維不織布は薄くて緻密で圧縮による変形が小さく、表面粗さが小さい、またフレキシビリティが大きく引張強さも強いので電極拡散層用に好適である。

【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 難燃性、耐熱性を損なうことなく、薄くて緻密なアクリル耐炎系不織布を提供すること。さらに薄くて緻密で圧縮による変形が小さく、表面粗さが小さく、フレキシビリティの大きな電極拡散層用に好適な炭素繊維不織布を提供すること。

【解決手段】 アクリル耐炎系からなる不織布であって、目付が $70 \sim 190 \text{ g/m}^2$ 、厚さが $0.1 \sim 0.3 \text{ mm}$ 、密度が $0.35 \sim 0.8 \text{ g/cm}^3$ であること。

さらに、炭素繊維からなる不織布であって、目付が $50 \sim 150 \text{ g/m}^2$ 、厚さが $0.1 \sim 0.25 \text{ mm}$ 、密度が $0.3 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ 、最大破壊半径が 20 mm 以下であること。

【選択図】 なし

特願 2002-285627

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003159]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

氏 名

東レ株式会社

2. 変更年月日

2002年10月25日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

氏 名

東レ株式会社